

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **01-246812**
(43) Date of publication of application : **02. 10. 1989**

(51) Int. Cl.

H01G 9/00

(21) Application number : **63-073405**

(71) Applicant : **ASAHI GLASS CO LTD
ELNA CO LTD**

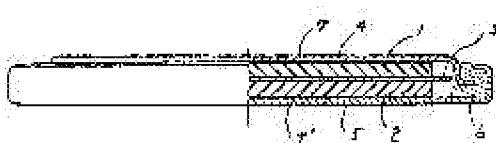
(22) Date of filing : **29. 03. 1988**

(72) Inventor : **MORIMOTO TAKESHI
HIRATSUKA KAZUYA
SANADA YASUHIRO
ARIGA HIROSHI**

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To effectively prevent the attenuation of internal resistance by a method wherein a porous material, on which a mixed film consisting of a fluorine-containing polymer and an inorganic compound is formed on the surface, is used.



CONSTITUTION: The groups which can be used as an ion exchange group such as carboxylic acid group, sulfonic acid group, phosphate group, quaternary ammonium group and the like are contained in a fluorine-containing polymer to be used for a separator 3. Preferably, the above material is composed of a copolymer of at least two kinds of monomers, and contains monomers given by formulas I and II. In the formulas, X and X' are F, Cl, H or CF₃, A is SO₃M or COOM (MH, alkaline metal and the like). As an inorganic compound, the materials having excellent wettability with the solvent to be used for a capacitor such as an oxide, a hydroxide, a nitride, a carbide and the like of Ti, Zr, Nb, Ta, V, Mn, Mo, Zn and the like can be used. The materials having non-conductive property such as polyolefine resin, glass fibers and the like of polytetrafluoroethylene, polyethylene, polypropylene and the like can be used as a porous material.

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-246812

⑬ Int. Cl.

H 01 G 9/00

識別記号

301

庁内整理番号

7924-5E

⑭ 公開 平成1年(1989)10月2日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特願 昭63-73405

⑰ 出願 昭63(1988)3月29日

⑱ 発明者 森本 剛	神奈川県横浜市港南区日限山3-20-25
⑲ 発明者 平塚 和也	神奈川県横浜市泉区弥生台72-7
⑳ 発明者 真田 淳宏	神奈川県横浜市保土ヶ谷区川島町1404-1-11
㉑ 発明者 有賀 広志	神奈川県横浜市神奈川区片倉1-17-14
㉒ 出願人 旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉓ 出願人 エルナー株式会社	神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
㉔ 代理人 弁理士 内田 明	外3名

明細書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

- (1) 表面に含フッ素重合体及び無機化合物からなる混合被膜が形成されている多孔体をセパレータとして用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。
- (2) 含フッ素重合体が親水性基を有する請求項1記載の電気二重層コンデンサ。
- (3) 無機化合物が溶媒不溶の親水性無機化合物である請求項1記載の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は電気二重層コンデンサに関するものである。

【従来の技術】

従来電気二重層コンデンサのセパレータに用

いる材料としては、ポリプロピレン、ガラス織維、天然紙の単独紙もしくは混抄紙が用いられてきた。また分極性電極の片端にアルミナ等の電子絶縁体層を設け、セパレータとする方法等も考えられてきている(特開昭61-87810号公報参照)。

【発明の解決しようとする課題】

しかしながら、これらは何れも主として内部抵抗の低減及び低漏れ電流化を実現する為に意図されたものであるが、必ずしも十分満足し得るものでなく、特に内部抵抗の低減については効果的でなく、この為大電流を有效地に取り出すことが出来ない欠点を有していた。

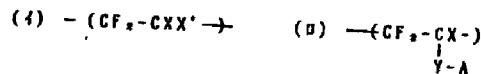
【課題を解決するための手段】

本発明は、前述欠点を解決すべくなされたものであり、表面に含フッ素重合体及び無機化合物からなる混合被膜が形成されている多孔体をセパレータとして用いることを特徴とした電気二重層コンデンサを提供するものである。

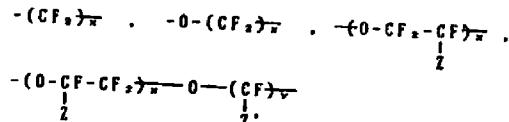
本発明に用いる含フッ素重合体としては、カ

ルボン酸基、スルボン酸基、リン酸基、第4級アンモニウム基等イオン交換基となり得る基を含む合フッ素重合体であれば特に限定されない。

かかる合フッ素重合体の好ましい例としては、少なくとも二種の单量体の共重合体からなり、好ましくは、次の(i)及び(ii)の重合単位をもつ共重合体からなる。



ここで、X、X'は、-F、-Cl、-H又は-CF₃であり、Aは-SO₃M又は-COO₂M（Mは水素、アルカリ金属又は加水分解によりこれらの基に酸化する基を表す）、Yは、次のものから選ばれるが、ここで、Z、Z'は-F又は炭素数1～10のバーフルオロアルキル基であり、x、y、zは1～10の整数を表す。



ジウム、マンガン、モリブデン、スズなどの酸化物、水酸化物、塗化物、炭化物のほか、炭化ケイ素、チタン酸バリウム、硫酸バリウム等、電気二重層コンデンサに用いられる溶媒である希硫酸水溶液、炭酸プロピレン、アーブチロラクトン、アセトニトリル等との腐れ性が良いものであれば特に限定されない。また、基材となる多孔体であるが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ガラス繊維等非導電性を有する多孔体であれば特に限定されない。また、本発明に用いられる混合皮膜としては合フッ素重合体が5～80vol%、無機化合物は20～95vol%程度含有されたものが好適である。

また、このセパレータの厚みとしては、10～200μm、特に30～120μmが好適である。

次に実施例及び比較例を図面に基づいて具体的に説明する。

実施例1

まず、セパレータは次の様に製作した。

又、これら共重合体から成る乾燥樹脂1g当たりのイオン交換基濃度が0.5～4ミリ当量を有するカルボン酸基含有の合フッ素重合体を用いる場合には本発明の初期の目的を十分達成し得るので特に好ましい。

そして上記乾燥樹脂当たりのカルボン酸基濃度が0.8～2ミリ当量を採用する場合には本発明の目的を十分且安定して、特に性能の持続性、耐久性を大にしなし得るので好ましい。そしてかかるイオン交換容量を達成するには前記(i)及び(ii)の重合単位から成る重合体の場合、好ましくは(ii)の重合単体が1～40モル%、特に3～20モル%であるのが適当である。

本発明に用いられる好ましいイオン交換基含有の合フッ素重合体は、多くの場合非架橋性の共重合体から構成され、又その分子量は好ましくは約10万～200万、特に15万～100万がより好ましい。

本発明に用いられる無機化合物としては、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、バナ

ボリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと呼ぶ）のファインパウダーを液状潤滑材である白灯油と混合し、膜状とした。白灯油を除去し、一方に延伸後、加熱処理して安定化した。多孔構造をもつ厚さ110μのPTFE多孔体を得た。このPTFE多孔体の気孔率は、PTFEの真密度と多孔体の見かけ密度から80%と計算された。

次に水を媒体としてC₆F₅COONH₄を界面活性剤としてC₆F₅とCF₃-CFO(CF₃)₂COOCH₃を共重合させ、共重合体を得た。これを加水分解して酸型に変換し、アセトンに溶解せしめて濃度2%の溶液を得た。この溶液にPTFE製多孔質膜を浸漬し、取り出して直ちに硝酸ジルコニウムの水溶液に浸漬した。多孔質膜中に保持されていた共重合体は、この処理中に硝酸ジルコニウムを取り込んだ形で析出し、ゲル化した。更に水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することによりPTFE多孔体表面に合フッ素重合体と無機の酸化ジルコニウムと混合被膜を形成させセパレータとした。

次に電気二重層コンデンサのユニットセルの製法について述べる。

本発明の実施例及び比較例に共通のものとして第1図に示す様なコイン型の電気二重層コンデンサのユニットセル（直径20mm、厚み2.0mm）を次の様にして試作した。

まず活性炭粉末（比表面積1700m²/g、平均細孔径18Å、平均粒径25μm）80%、カーボンブラック（比表面積950m²/g、平均細孔径40Å、平均粒径0.5μm）10%にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）10%を添加して、湿式混練と延伸により厚さ0.70mmにシート化した。

このシートを第1図に示す分極性電極1（直径15mm、厚さ0.70mm）とし、分極性電極1とこれと同一の組成・形状を有する分極性電極2とを先程試作した、多孔性のPTFEからなるセバレータ3を介して、ステンレス鋼製のキャップ4及びステンレス鋼製の缶5からなる外装容器中に黒鉛系導電性接着剤7、7'にてそれぞれ接着し取納する。次にユニットセル中に0.5M

い、電解液として0.4MのNaNO₃水溶液を用いた。この電解液以外は実施例1と同じ要領でユニットセルを組み立てた。この内部抵抗は0.5Ωであった。

比較例1

セバレータとしてマニラ麻とガラス繊維の混抄紙（厚み110μm、気孔率80%）を用い、このセバレータ以外は実施例1と同じ要領にてユニットセルを組み立てた。この内部抵抗は3.7Ωであった。

比較例2

セバレータとしてポリプロピレン（厚さ110μm、気孔率80%）を用い、電解液として0.4MのNaNO₃水溶液を用いた。このセバレータと電解液以外は実施例1と同じ条件にてユニットセルを組み立てた。このユニットセルの内部抵抗は1.2Ωであった。

のテトラフルオロホウ酸テトラエチルホスホニウム塩(Et₄PBF₆)をプロピレンカーボネート(PC)に溶解させた電解液を充分に含浸させた後、ポリプロピレンパッチング6を介してキャップ4及び缶5の端部をかしめて封口した。

前述の様にして作製した電気二重層コンデンサのユニットセルの内部抵抗を測定したところ、2.0Ωであった。この結果を第1表に示す。

実施例2

多孔体基体としてポリエチレン（厚み110μm、気孔率80%）を用い、実施例1と同様な方法により、ポリエチレン表面に含フッ素重合体と酸化ジルコニアを混合被膜を形成した。このポリエチレン多孔体をセバレータとして用い、実施例1と同様にユニットセルを組み立てた。この内部抵抗は2.1Ωであった。

実施例3

実施例1で用いたPTFE多孔性セバレータを用

第1表

	セバレータ	電解液	内部抵抗(Ω)
実施例1	含フッ素重合体と酸化ジルコニアを混合被膜を形成した多孔性PTFE(110μm)	0.6M Et ₄ PBF ₆ /PC	2.0
実施例2	含フッ素重合体と酸化ジルコニアを混合被膜を形成した多孔性ポリエチレン(110μm)	0.6M Et ₄ PBF ₆ /PC	2.1
実施例3	含フッ素重合体と酸化ジルコニアを混合被膜を形成した多孔性PTFE(110μm)	0.4M NaNO ₃ /H ₂ O	0.5
比較例1	マニラ麻とガラス繊維の混抄紙(110μm)	0.6M Et ₄ PBF ₆ /PC	3.7
比較例2	ポリプロピレン(110μm)	0.4M NaNO ₃ /H ₂ O	1.2

PC:炭酸プロピレン

尚、実施例1、2に対し比較例1が、実施例3に対し比較例2が大々対応する。

【発明の効果】

本発明のセバレータを用いることにより、内部抵抗が従来のものに低減された電気二重層コンデンサを提供することが可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例による電気二重層コンデンサの部分断面図である。

1, 2 : 分極性電極

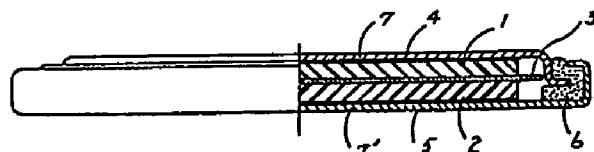
3 : セバレータ

4 : 蓋体

5 : ケース

6 : パッキング

7, 7' : 接着剤



第 1 図

代理人（弁理士）内田 明
代理人（弁理士）萩原 亮一
代理人（弁理士）安西 鶯夫
代理人（弁理士）平石 利子